

PNEUMATIC TIRE

Publication number: JP8073657 (A)

Publication date: 1996-03-19

Inventor(s): MIDORIKAWA SHINGO; KAWAKAMI KINYA; MIURA ERI +

Applicant(s): YOKOHAMA RUBBER CO LTD +

Classification:

- international: *B60C1/00; C08K3/00; C08K3/04; C08K3/36; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/00; C09C1/48; B60C1/00; C08K3/00; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/00; C09C1/44; (IPC1-7): C08L7/00; B60C1/00; C08K3/04; C08K3/36; C08L9/00; C09C1/48*

- European:

Application number: JP19940209854 19940902

Priority number(s): JP19940209854 19940902

Also published as:

 JP2999128 (B2)

Abstract of JP 8073657 (A)

PURPOSE: To improve the abrasion resistance and wet maneuvering performances and a change in properties with time while maintaining ice and snow performances of the pneumatic tire.

CONSTITUTION: This pneumatic tire is obtained by constituting a cap tread part of a rubber composition prepared by blending 100 pts.wt. rubber component consisting essentially of natural rubber and polybutadiene and having <=60 hardness Hs (0 deg.C) at 0 deg.C with (i) 5-40 pts.wt. carbon black having >=120m²/g nitrogen specific surface area (N₂ SA) and <=90ml/100g 24M4DBP and (ii) 5-40 pts.wt. silica. The total amount of the carbon black and silica is <=60 pts.wt.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73657

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 7/00	LBD			
B 60 C 1/00		A 7504-3B		
C 08 K 3/04				
3/36	KCX			
C 08 L 9/00	KCT			

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-209854	(71)出願人 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成6年(1994)9月2日	(72)発明者 緑川 真吾 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者 川上 鈍也 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者 三浦 恵理 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57)【要約】

【目的】 空気入りタイヤの水滑り性能を維持しながら、耐摩耗性及びウェット操縦性能並びに経時変化性を向上させる。

【構成】 本発明の空気入りタイヤは、天然ゴムとポリブタジエンを主体とした、0°Cにおける硬度H_S(0°C)が6.0以下のゴム分100重量部に対し、(i)窒素比表面積(N₂SA)が120m²/g以上で24M4DBPが9.0ml/100g以上のカーボンブラック及び(ii)シリカ5~40重量部をカーボンブラック及びシリカの合計量として60重量部以下配合してなるゴム組成物からキャップトレッド部を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムとポリブタジエンを主体とした、0℃における硬度H_s (0℃) が60以下のゴム分100重量部に対し、(i) 窒素比表面積 (N₂ SA) が120m²/g以上で24M4DBPが90ml/100g以上のカーボンブラック及び(ii) シリカ5~40重量部をカーボンブラック及びシリカの合計量として60重量部以下配合してなるゴム組成物からキャップトレッド部を構成したことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項2】 軟化剤を(軟化剤)／(シリカ+カーボン)の比(重量比)が0.7以下の量で更に含む請求項1に記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 分子量が60,000以下の低分子量ジエン系液状ポリマーを更に含む請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は空気入りタイヤに関し、更に詳しくはキャップトレッド部を特定のゴム組成物で構成した、氷雪操縦性能を維持しながら、耐摩耗性及びウェット操縦性能に優れかつ経時変化性を向上させた自動車用空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】 空気入りタイヤのトレッド部は一般に外層側のキャップトレッドと内層側のアンダートレッド部とから構成されている。かかる空気入りタイヤは各種性能が要求されているが、特に氷雪操縦性能、ウェット操縦安定性能、耐摩耗性及び経時変化性を併立させることができておらず、かかる観点から多くの提案がなされている。例えば、特開平5-331316号公報には、結合スチレン25~60%のSBRを含むゴム100重量部にシリカ及びN₂ SA 80m²/g以上のカーボンブラックを合計量で80~180重量部を配合した組成物をタイヤトレッドに用いて高速走行時のウェット性能を向上させることができておらず、この配合には氷雪性能及び経時変化性に劣るという問題がある。更に特開平5-51485号公報、特開平3-84049号公報、特開昭61-287802号公報などに天然ゴム又はSBRなどのジエン系ゴムにカーボンブラックとシリカとを配合することが提案されているが、これらの配合には氷雪性能が充分でないという問題がある。

【0003】 更に、特開平1-101344号公報及び特開昭64-22940号公報などにはアミノ基含有SBRにシリカ(及びカーボンブラック)を配合した組成物が開示されているが、この配合物は低温特性に劣るという問題がある。特開平3-252431号公報及び特開昭61-218404号公報にはSBR(及び天然ゴム)にシリカ、カーボンブラック及びシランを配合することが記載されているが、この配合物は氷雪性能及び耐摩耗性に劣るという問題がある。特開昭61-2156

38号公報、特開平5-271477号公報にはSBR又は天然ゴムにシリカ(及びHAFカーボン)を配合することが記載されているが、耐摩耗性とウェット性能とを両立させることができない。以上の通り、従来技術においては、未だ氷雪性能、耐摩耗性、ウェット性能及び経時変化性のすべてを満足させる配合は提案されていない。また、従来のタイヤは低温時のキャップトレッド部のしなやかさや摩擦抵抗を確保するために、多量の軟化剤を配合していた。しかし走行中又は経時にキャップトレッド部の軟化剤がアンダートレッド部等のタイヤ内層部へマイグレーションしたり、路面や大気中に拡散し、タイヤの硬度が変化(上昇)するため、氷上性能が次第に悪化するという問題があった。この対策としてただ軟化剤を減らすのでは、タイヤの硬度が上昇して氷上性能が低下するし、硬度を調整するためカーボン等をも減量すれば、tan δが低下して、一般路での走行性能が低下するという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、前述した従来技術の問題点を排除して、氷雪性能を維持しながら、耐摩耗性、ウェット性能及び経時変化性の良好な空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、天然ゴムとポリブタジエンを主体とした、0℃における硬度H_s (0℃) が60以下 (JIS-K-6301に準じて測定) のゴム分100重量部に対し、(i) 窒素比表面積 (N₂ SA) が120m²/g以上で24M4DBPが90ml/100g以上のカーボンブラック及び(ii) シリカ5~40重量部をカーボンブラック及びシリカの合計量として60重量部以下配合してなるゴム組成物からキャップトレッド部を構成した空気入りタイヤが提供される。

【0006】 以下、本発明の構成及び作用効果について詳しく説明する。本発明に係る空気入りタイヤはその構造には特に限定ではなく、従来から知られている任意の構造の空気入りタイヤは勿論のこと、更には現在開発中の各種構造の空気入りタイヤ構造とすることができる。要はキャップトレッド部を前記構成のゴム組成物から構成すればよい。

【0007】 本発明に係る空気入りタイヤのキャップトレッド部を構成するゴム分は、前述の如く、天然ゴム (NR) とポリブタジエンゴム (BR) を主体とした(好ましくはNR及びBRの合計量が全ゴム量の80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上で、その他SBR、IR、EPDMなどを配合してもよい。本発明において配合するゴムは0℃における硬度 (JIS-K-6301に準拠) が60以下、好ましくは50~60である。このH_s (0℃) が60を超えると氷雪性能が劣り好ましくなく、逆にH_s (0℃) が低過ぎると耐摩耗

性が低下するおそれがあるので好ましくない。N RとB Rの好ましい配合比(重量)は80/20~50/50である。N Rの配合比が多過ぎると強度及び低温特性に劣る傾向にあり、B Rの配合比が多過ぎると耐久性に劣る傾向にあるので好ましくない。

【0008】本発明の空気入りタイヤのキャップトレッド部を構成するゴム組成物は、必須成分として、前記した特定のカーボンブラック及びシリカを含有する。

【0009】本発明に係るゴム組成物に用いられるカーボンブラックは、N₂ S Aが120m²/g以上、好ましくは120~200m²/g、24M4DBP吸油量が90ml/100g以上、好ましくは90~130ml/100gである。N₂ S Aが120m²/g未満や、24M4DBPが90ml/100g未満のカーボンブラックの場合には、耐摩耗性とウェット性能の改良ができない。

【0010】本発明に係るゴム組成物に用いられるシリカは、ゴム配合に用いることができる任意のシリカ(又はホワイトカーボン)をゴム100重量部当り5~40重量部、好ましくは10~30重量部配合する。好ましいシリカはN₂ S Aが100~400m²/gの湿式法シリカである。シリカの配合量が5重量部未満の場合にはウェット性能が低下する。

【0011】本発明に従ったゴム組成物中のカーボン及びシリカの配合量は合計量でゴム100重量部当り60重量部以下であることが必要で、好ましくは35~60重量部、更に好ましくは45~60重量部である。この合計量が60phr(ゴム100重量部当たりの重量部)を超えると、ゴムの硬度H_Sが上昇して氷上性能が低下するし、この硬度H_Sを調整するために軟化剤を增量すると経時変化性が劣るので好ましくなく、逆に少な過ぎるとウェット性能や耐摩耗性の改良効果が認められにくくなる恐れがある。

【0012】本発明に係るゴム組成物には、配合物を軟化させる目的で軟化剤を配合することができる。そのような軟化剤としては、例えば通常のゴム用軟化剤として知られているパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の石油系軟化剤、コールタール系軟化剤、脂肪族系軟化剤及びエステル系合成可塑剤、エーテル系合成可塑剤等を用いることができる。かかる軟化剤はカーボンブラック及びシリカの合計量100重量部に対し、好ましくは70重量部以下、更に好ましくは、経時変化性と耐摩耗性の面から、5~50重量部を配合する。この軟化剤の配合量が多過ぎると経時変化性が劣るようになるので好ましくない。

【0013】本発明に係るゴム組成物には、上記軟化剤に代えて、又は上記軟化剤の一部と置き換えて、分子量60,000以下、好ましくは6,000~60,000の低分子量液状ポリマー、特に低分子量ジエン系液状ポリマーを配合することができる。かかる液状ポリマーを配合した場合に

は、前記軟化剤に比して移行性が小さいので、経時変化性が更に改良されるので好ましい。

【0014】本発明に係るゴム組成物には、更に、好ましくは、ゴムとシリカとの結合を強固にするために、例えばシリカ配合量の5~20重量%のシランカップリング剤を配合することができる。そのようなシランカップリング剤としては、例えば、ビスー(3-トリエトキシリルプロピル)テトラサルファイド、3-トリメトキシリルプロピルベンゾチアゾールテトラサルファイド、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシラン等が挙げられる。

【0015】本発明に係るゴム組成物には、更にシリカの表面OH基に加硫促進剤が吸着するのを防止し、加硫遅れを防ぐと共に、シリカの分散を助けるために、例えばシリカ配合量の1~15重量%の活性剤を併用するのが好ましい。このような活性剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

【0016】本発明に係るゴム組成物は、tan δ (0°C)が0.2以上、特に0.2~0.6であるのが好ましい。tan δ (0°C)の値が0.2未満だとグリップ性能が低下する傾向にあり、逆に0.6を超えると低温特性が劣る傾向にある。

【0017】本発明のタイヤ用ゴム組成物には前記必須成分及び所望成分に加えて、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤などのタイヤ用に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫してタイヤトレッドを製造することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができます。例えば、硫黄の配合量はゴム100重量部当り0.8重量部以上とするのが好ましく、0.8~2.0重量部とするのが更に好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例に従って本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

実施例及び比較例

表1に示す配合内容(重量部)でそれぞれの成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルのバンパリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160°Cで15分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表1に示す通りである。なお、比較例1, 2, 3, 5及び6並びに実施例1, 4及び8の配合物は一般的な構造の空気入りラジアルタイヤ(サイズ: 185/70 R 13)を取り付けたテ스트車(国産のFFセダン車)でもって後述の条件で

走行した際の氷上制動性能、ウェット制動性能及び耐摩耗性を測定して表1に示した。

*【0019】

*【表1】

表1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック-1	-	35	15	45	30	30	35	20	35	35
カーボンブラック-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック-3	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリカ	-	20	40	10	20	15	20	15	20	20
シランカップリング剤	-	2.0	4.0	1.0	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0	2.0
活性剤	-	1.3	2.7	0.7	1.3	1.0	1.3	1.0	1.3	1.3
液状ポリマー-1	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10
液状ポリマー-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アロマチックオイル	40	20	20	20	20	10	30	-	-	10
重鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Hs (0°C)	56	56	58	56	53	56	51	55	57	56
tan δ (0°C)	0.38	0.32	0.28	0.35	0.3	0.31	0.32	0.27	0.33	0.32
ICEスキッド	100	102	103	102	106	101	108	104	101	102
ウェットスキッド	100	105	109	103	105	104	105	103	106	106
ランボーン摩耗	100	125	114	130	121	120	113	113	129	128
Hs 継時変化性	100	115	116	115	114	121	108	131	126	121
氷上制動(新品)	100	101	-	-	105	-	-	-	101	-
氷上制動(走行)	100	110	-	-	115	-	-	-	119	-
ウェット制動性能	100	104	-	-	105	-	-	-	106	-
耐摩耗性	100	128	-	-	125	-	-	-	131	-

【0020】

【表2】

表1(続表)

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック-1	75	55	-	-	35	-	35	45	55	35
カーボンブラック-2	-	-	55	-	35	-	-	-	-	-
カーボンブラック-3	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-
シリカ	-	-	-	-	20	20	55	20	20	20
シランカップリング剤	-	-	-	-	2.0	2.0	5.5	2.0	2.0	2.0
活性剤	-	-	-	-	1.3	1.3	3.7	1.3	1.3	1.3
液状ポリマー-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
液状ポリマー-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
アロマチックオイル	40	20	20	20	20	20	40	20	40	-
重鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Hs (0°C)	56	56	56	56	56	57	47	62	56	61
tan δ (0°C)	0.44	0.36	0.29	0.29	0.26	0.22	0.32	0.33	0.4	0.34
ICEスキッド	100	100	100	102	102	103	107	97	100	98
ウェットスキッド	101	95	91	100	99	110	106	104	103	105
ランボーン摩耗	130	131	95	103	92	94	129	119	123	127
Hs 継時変化性	100	114	114	115	115	115	100	116	100	100
氷上制動(新品)	100	100	-	101	102	-	-	-	-	-
氷上制動(走行)	99	115	-	109	110	-	-	-	-	-
ウェット制動性能	102	94	-	100	99	-	-	-	-	-
耐摩耗性	129	130	-	102	89	-	-	-	-	-

【0021】(1) 比較例及び実施例中の配合剤について

NR…SIR-20

BR…日本ゼオン(株)製“Nippol 1220”

カーボンブラック-1…N₂ SA=132m²/g, 250

4M4DBP=100ml/100mg

カーボンブラック-2…N₂ SA=111m²/g, 2

4M4DBP=97ml/100mg

カーボンブラック-3…N₂ SA=92m²/g, 24

M4DBP=101ml/100mg

7

シリカ…日本シリカ（株）製“ニップシールAQ”
 シランカップリング剤…デグッサ製“Si69”
 活性剤…ジエチレングリコール
 液状ポリマー—1…液状BR、分子量15000、1,4シス80%
 液状ポリマー—2…液状SBR、分子量65000、スチレン30%
 アロマチックオイル…共同石油（株）製“プロセスオイルX-140”
 亜鉛華…正岡化学（株）製“亜鉛華3号”
 ステアリン酸…花王石鹼（株）製“ルナックYA”
 老化防止剤…N-フェニル-N'-(1,3-ジメチル)-p-フェニレンジアミン（住友化学工業（株）製“アンチゲン6C”）
 ワックス…大内新興化学（株）製“サンノック”
 イオウ…油処理イオウ
 加硫促進剤…N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルースルフェンアミド（大内新興化学（株）製“ノクセラーNS-F”）
 【0022】(2) 性能評価方法について
 〔1〕Hs(0°C)
 JIS-K-6301に準じて、温度0°Cのときの硬度を測定した。
 〔2〕tan δ(0°C)
 粘弾性スペクトロメーター（東洋精機（株）製）を用いて、温度0°C、初期歪10%、動的歪±2%、周波数20Hzの条件で測定した値である。
 〔3〕ICE及びウェットスキッド
 ブリッッシュ・ポータブル・スキッドテスターを用いて、水上路面（温度-5°C）及び温潤路面（温度20°C）の条件下で測定し、比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、スキッド抵抗が優れていることを示す。
 〔4〕ランボーン摩耗
 ランボーン摩耗試験機（岩本製作所（株）製）を用いて、温度20°C、スリップ率50%の条件で摩耗減量を測定し、比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。
 〔5〕Hs経時変化性
 JIS-K-6301に準じて、空気加熱老化試験（70°C、168時間）を行った後、温度0°Cのときの硬度を測定し、老化前の硬度からの変化量を求め、比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、硬度の変化量が少なく、経時変化性に優れることを示す。
 〔6〕水上制動（新品、走行）
 新品時（未走行）及び10000km走行した後のタイヤについて、それぞれ氷盤上を初速30km/hで走行し、制動した時の制動距離を測定し、比較例1を100とし

8

て指数表示した。数値が大きい程、制動性が良好であることを示す。

〔7〕ウェット制動性能

撒水したアスファルト路面を初速40km/hで走行し、制動したときの制動距離を測定し、比較例1を100として指数表示した。数値が大きい程、制動性が良好であることを示す。

〔8〕耐摩耗性

JATMAに規定されている設計常用荷重、空気圧の条件で、乾燥路面を10000km走行した後、各タイヤの摩耗量を比較例1のタイヤの摩耗量に対する指数で示した。数値が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。

【0023】(3) カーボンブラックの特性の測定方法

(a) 窒素比表面積 (N₂SA)

ASTM-D3037-78「窒素吸着によるカーボンブラック表面積処理標準法」の方法Cによる。

(b) 24M4DBP吸油量

ASTM-D-3493による。

【0024】表1に示したように、従来のキャップコンパウンドの典型例である比較例1を標準として他の実施例及び比較例の評価をした。実施例1～7は本発明例を示し、表1に示すように、比較例1に比べて水上制動性能が同等以上で、ウェットスキッド、ランボーン摩耗及びHs経時変化性などの各性能が向上し、実施例8及び9は実施例1においてオイルの全部又は一部を液状ポリマーに置き替えたもので経時変化性が更に向上する。

【0025】これに対し、比較例2～4はシリカを配合しない本発明の規定外の系で、表1に示すように、ウェットスキッドの改良効果が少ないか、又は低下する。また比較例5及び6は実施例1に対して規定外のカーボンブラックを配合した例であり、表1に示すように、ウェット性能の改良が認められず、耐摩耗性も低い。比較例7はカーボンブラックを配合しない系で耐摩耗性が劣る。比較例8は軟化剤の配合量が多過ぎるため耐摩耗性及び経時変化性に劣る。比較例9はカーボンブラック及びシリカの合計配合量が多過ぎるためHsが高く、水上性能に劣る。比較例10はカーボンブラック及びシリカの合計配合量並びに軟化剤の配合量が共に多過ぎるため経時変化性の改良が認められない。比較例11は実施例8に対し、規定外の液状ポリマーを配合したため、Hsが高くなり、水上性能が劣る結果となっている。

【0026】

【発明の効果】実施例にも示したように、本発明に従えば、特定のポリマー系に特定のカーボンブラック/シリカ系を配合したゴム組成物を用いることにより、氷雪性能を維持しながら、耐摩耗性、ウェット性能及び経時変化性の良好な空気入りタイヤを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I
C 0 9 C 1/48 P B E 技術表示箇所